

Attorney's Docket No. 5576-156

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Takeishi et al.

Serial No.: 10/730,638

Filed: December 8, 2003

For: *DIMETHYL ETHER STEAM REFORMING CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME*

Date: January 5, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

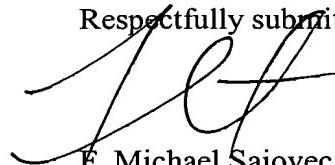
**SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2003-054413 filed February 28, 2003.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,

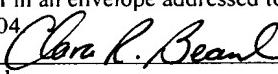


F. Michael Sajovec  
Registration No. 31,793

Myers Bigel Sibley & Sajovec, P.A.  
P. O. Box 37428  
Raleigh, North Carolina 27627  
Telephone: (919) 854-1400  
Facsimile: (919) 854-1401  
Customer No. 20792

**Certificate of Mailing under 37 CFR 1.8**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on January 5, 2004

  
Clara R. Beard



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: February 28, 2003

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2003-054413

Applicant(s): President of Shizuoka University  
Suzuki Motor Corporation

November 27, 2003

Commissioner,  
Patent Office Yasuo IMAI  
(seal)

Certificate No. 2003-3098333

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2003年  2月28日  
Date of Application:

出願番号      特願2003-054413  
Application Number:

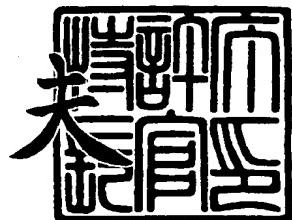
[ST. 10/C] :      [JP2003-054413]

出願人      静岡大学長  
Applicant(s):      スズキ株式会社

2003年11月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 A02-0460  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B01J 21/04  
【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県浜松市城北3丁目5-1 静岡大学工学部物質工学科内  
【氏名】 武石 薫  
【発明者】  
【住所又は居所】 静岡県浜松市高塚町300番地 スズキ株式会社内  
【氏名】 山本 幸生  
【特許出願人】  
【識別番号】 391012246  
【氏名又は名称】 静岡大学長 佐藤 博明  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002082  
【氏名又は名称】 スズキ株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099623  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 奥山 尚一  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100096769  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 有原 幸一  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100107319  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 松島 鉄男

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 086473**【納付金額】** 10,500円**【その他】** 国等以外のすべての者の持分の割合 50／100**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0002293**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジメチルエーテル水蒸気改質触媒およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエーテル改質触媒において、

活性アルミナとCuとを含有し、さらにMnおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有し、ゾルーゲル法によって調製した、多孔質構造を有することを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項2】 Cuと、上記少なくとも1種類以上の元素との含有量が合計で25～35wt%である請求項1に記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項3】 ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエーテル改質触媒において、

活性アルミナとCuとを含有し、Mn、FeおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有し、Cuと、該少なくとも1種類以上の元素との含有量が合計で25～35wt%であり、ゾルーゲル法によって調製した、多孔質構造を有することを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項4】 上記少なくとも1種類以上の元素がMnを含み、Mnの含有量が0.1～1.0wt%である請求項1～3のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項5】 上記少なくとも1種類以上の元素がFeを含み、Feの含有量が0.5～2.0wt%である請求項1～4のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項6】 上記少なくとも1種類以上の元素がZnを含み、Znの含有量が0.1～7.0wt%である請求項3～5のいずれかに記載のジメチルエーテル水蒸気改質触媒。

【請求項7】 上記多孔質構造の細孔径が80～200Åの細孔を最も多く有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のジメチルエーテルの水蒸気改質触媒。

【請求項8】 ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエ

ーテル改質触媒の製造方法において、

アルミニウムアルコキシドに、酸と、Cuの塩と、Mnの塩、Feの塩およびZnの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の塩とを加えてゾルを生成するステップと、

該ゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、

該ゲルを焼成して固体を得るステップと、

該固体を還元処理するステップと

を含むジメチルエーテル水蒸気改質触媒の製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、ジメチルエーテルなどの燃料を水蒸気改質して水素を生成させる改質触媒に関するものであり、詳細には、ゾルーゲル法によって調製した改質用触媒で、特に低温活性に優れた触媒に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

ジメチルエーテル（以下DMEと示す）は、メタノール等に比べ安全で高カロリーな燃料であるため、自動車などの移動用電源に使用する小出力の燃料電池発電システムの燃料としての利用が考えられている。燃料電池発電は水素と酸素を燃料として作動するため、DME燃料を使用する場合、DMEから効率よく水素を生成するDME改質触媒が必要である。

#### 【0003】

従来、メタノールやDMEの水蒸気改質によって水素リッチな混合ガスを得る触媒としてCu-Zn系触媒が広く知られているが、この触媒では改質後の混合ガス中の水素濃度は低く、改質効率が低い。また、固体酸を用いた改質触媒を調製する方法としては、特許文献1のような含浸法が挙げられる。しかし、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）やシリカ（SiO<sub>2</sub>）等の無機酸化物の担体を触媒金属溶液に含浸して担持する方法である含浸法は、触媒金属が触媒層の表面にのみ担持されており、分散性が悪く、熱によって活性金属がシンタリング（凝集）することで改

質性能の低下を引き起こす場合がある。また、触媒調製法として一般的な共沈法は無機金属塩の水溶液に酸やアルカリを添加することで金属酸化物あるいは金属水酸化物を沈殿させることによって触媒を調製するが、原料中に含まれる不純物を排除しにくく、沈殿時に使用した塩類を不純物として取り込みやすく、沈殿の成長の際にpHのばらつきなどによって均質なものを調製しにくいといった不具合が生じる場合がある。

#### 【0004】

また、本発明の発明者は先に特許文献2にて、ゾルーゲル法にて調製したCu/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を開示している。この触媒は275℃以上の温度では優れた改質性能を示すが、200～275℃の低温においてはさらなる改善が必要であった。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-96159号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-263504号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、200～275℃といった通常の触媒では反応しにくい低温においても優れた改質性能を得ることができるジメチルエーテル水蒸気改質触媒およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によると、ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエーテル改質触媒において、活性アルミナとCuとを含有し、さらにMnおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有し、ゾルーゲル法によって調製した、多孔質構造を有することを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒が提供される。

また、本発明の別の側面によると、ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素

を得るジメチルエーテル改質触媒において、活性アルミナとCuとを含有し、Mn、FeおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有し、Cuと、該少なくとも1種類以上の元素との含有量が合計で25～35wt%であり、ゾルーゲル法によって調製した、多孔質構造を有することを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒が提供される。

また、本発明の別の側面によると、ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエーテル改質触媒の製造方法において、アルミニウムアルコキシドに、酸と、Cuの塩と、Mnの塩、Feの塩およびZnの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の塩とを加えてゾルを生成するステップと、該ゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成するステップと、該ゲルを焼成して固体を得るステップと、該固体を還元処理するステップとを含むジメチルエーテル水蒸気改質触媒の製造方法が提供される。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。もっとも、以下の本発明に係る実施の形態は本発明を限定するものではない。

#### 【0009】

ゾルーゲル法による触媒調製方法は、金属アルコキシドなどに酸を加え、好ましくはpHを1～3にすることで加水分解反応を起こし均一なゾルを調製し、これをさらにエバポレーターなどをを利用して蒸発乾燥させることによってゲル化する方法である。本発明の触媒調製法では、この方法を応用して、後で述べるような手順により触媒を調製することができる。

#### 【0010】

具体的には、本発明にかかるジメチルエーテル水蒸気改質触媒は、例えば以下のステップに従い、ゾルーゲル法により製造することができる。

(1) アルミニウムアルコキシドに、酸と、Cuの塩と、Mnの塩、Feの塩およびZnの塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の塩とを加えてゾルを生成するステップ。

(2) 該ゾルを蒸発乾燥し、ゲル化させ、さらに焼成して固体を得るステップ。

(3) 該固体を還元処理するステップ。

### 【0011】

第1のステップとして、アルミニウムアルコキシドに、酸と、Cuの塩と、Mnの塩、Feの塩およびZnの塩とからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の塩とを加えゾルを生成する。例えば、アルミニウムアルコキシドを、Mnの塩等を含む水溶液に分散させ、その後、この液に酸を加え、好ましくはpHを1～3にすることでアルミニウムアルコキシドの加水分解反応を起こし、均一なゾルを調製すると好ましい。また、アルミニウムアルコキシドに酸を加え、好ましくはpHを1～3にすることでアルミニウムアルコキシドの加水分解反応を起こし調製した均一なゾルに、Mnの塩等を含む水溶液を加えてよい。

### 【0012】

特に限定されるものではないが、この加水分解反応は以下の条件で行うと好ましい。すなわち、溶媒としては、特に限定されるものではないが、水、アルコール類（例えば、エチレングリコール、エタノール、メタノール、プロパノール、ブタノール）、等が好ましい。また、均一に分散または溶解させるため、溶媒の量は、アルミニウムアルコキシド100g当たり、500～2000gであると好ましい。特に、金属塩を溶解させ、アルコキシドとなじませるため、溶媒として、エチレングリコール、ブチレングリコール、エタノールアミン、エチレンオキシド等を、アルミニウムアルコキシド100g当たり、10～100g加えると好ましい。また、均一に混合させるため、反応温度は、10～90℃が好ましい。また、加水分解を促進させるため、上記したように、pHは1～3に調整すると好ましい。なお、Cuの塩等の濃度については、後述する。

### 【0013】

なお、上記アルミニウムアルコキシド(A1(OR)<sub>3</sub>)は、特に限定するものではないが、ORが、イソプロポキシド(-OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、ブトキシド(-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、エトキシド(-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)のものが好ましく、具体的には、アルミニウムイソプロポキシド(A1[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)、アルミニウムトリ-n-ブトキシド(A1[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>3</sub>)、アルミニウムトリエトキシド(A1(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>)等が好ましい。なお、以下に詳述するように、

本発明において活性アルミナは触媒として機能すると同時に、Cu等の担体として作用する。一方で、本発明は、担体としてゼオライト、シリカアルミナ等も含有することもできる。

#### 【0014】

また、pHを調節し、加水分解を促進する酸としては、特に限定するものではないが、硝酸等が好ましい。

#### 【0015】

また、上記Cuの塩としては、特に限定するものではないが、硝酸銅 (Cu (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、酢酸銅 (Cu (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、銅アセチルアセトナート (Cu (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 等が好ましい。また、上記Mnの塩としては、2価、4価、6価または7価等、いずれの酸化数のMnでもよく、特に限定するものではないが、硝酸マンガン (Mn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、酢酸マシガン (Mn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、マンガニアセチルアセトナート (Mn (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 等が好ましい。また、上記Feの塩としては、2価または3価のいずれの酸化数のFeでもよく、特に限定するものではないが、硝酸鉄 (Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、酢酸鉄 (Fe (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、鉄アセチルアセトナート (Fe (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 等が好ましい。また、上記Znの塩としては、特に限定するものではないが、硝酸亜鉛 (Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、酢酸亜鉛 (Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)、亜鉛アセチルアセトナート (Zn (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 等が好ましい。なお、ゾルとは、コロイド溶液とほぼ同義に使用され、液体中に分散していく流動性を示し、粒子が活発にブラウン運動している状態をいう。

#### 【0016】

第2のステップとして、上記ゾルを蒸発乾燥し、ゲルを生成し、さらに焼成して固体を得る。例えば、上記ゾルを、エバポレーター等を利用して減圧下で、蒸発乾燥してゲル化し、さらに乾燥および焼成を行うと好ましい。具体的には、乾燥温度は、70～200°C、アルミナを活性の高いγ-アルミナとするため焼成温度は、400～550°Cとすると好ましい。なお、均一に焼成させるため、乾燥後、焼成前に、平均粒径1000μm以下の大ささにすると好ましい。なお、ゲル化したことは、例えばエバポレーター内で固化し、場合によっては粉状にな

ることで確認できる。

### 【0017】

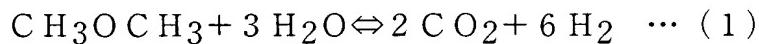
第3のステップとして、上記固体を還元処理する。例えば、上記固体を、水素雰囲気下で還元処理すると好ましい。特に、銅を還元させるため、0.1～1.0気圧の水素雰囲気下において、250～450℃で1～10時間還元処理すると好ましい。この処理により、Cu<sup>2+</sup>をCu<sup>0</sup>およびCu<sup>+</sup>に還元する。また、生成される硝酸、イソプロパノール等は、蒸発乾燥や焼成の過程で除去される。

### 【0018】

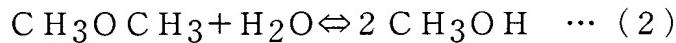
ゾルーゲル法によって調製した触媒は、結晶性が低く、結晶子径を小さくすることができる。また、担持した触媒金属の分散度が高く、金属の粒子径を小さく制御することができる。さらに、触媒金属が担体の中に組み込まれたような状態で担持されるため、担体とのネットワークを作りシントアーリングしにくく、熱耐久性にも非常に優れた触媒を得ることができる。また、共沈法では排除することができ難である不純物は、ゾルーゲル法では蒸留や昇華によって容易に精製することができ、さらに、微細なレベルで均質な触媒を得ることができるといった特徴がある。

### 【0019】

DMEの水蒸気改質反応は、



で示されるが、実際の反応機構としては、



のような二段階の反応によって改質が行われている。

### 【0020】

上記(2)式の反応には、ゾルーゲル法で調製した活性アルミナが優れており、上記(3)式の反応には触媒金属としてCuを含んでいると優れていることは、本発明者が上記特許文献2にて開示している。

### 【0021】

DME改質性能を上げるためにには、上記(3)式の反応を促進させるCu担持

量をできる限り多くすることで効果が期待されるが、上記（2）式の反応を促進させる活性アルミナとのバランスも重要な要素となる。その最適な組成は、本発明者が先の「日本化学会第81回春季年会（2002）」にて発表したように、Cuを25～35wt%担持したときに優れた改質性能を示すことが明らかとなった。なお、本明細書において、例えば、25wt%のCuとは、触媒は活性アルミナとCuと、Mn、FeおよびZnからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素とを含んでなると仮定し、すなわち塩を構成した硝酸部分等は除去されたと仮定して、触媒の全重量に対して、触媒が含むCuの金属に換算した重量が25%であることをいう。

#### 【0022】

本発明では、Cuと活性アルミナを主成分とする触媒の性能をさらに向上させ、特にこれまでの触媒ではなかなか活性になりにくい200℃～275℃の低温においても優れた改質性能を得るために、MnとFeとZnとから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有したことを特徴としている。

#### 【0023】

Cuの含有量を増やしていくとCuの絶対量が多くなるため改質性能が向上するが、一部でCuが過剰な状態となりCu分散性が悪くなるため、担持しただけのCuの性能を完全に出すことができない。しかし、MnとFeとZnとから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有することで、Cuの分散性を上げることができ、かつ、触媒活性と考えられるCu、Cu<sup>+</sup>を安定的に保つことができる。これにより、担持したCuの効果を最大限に引き出し、低温活性に優れた改質触媒を得ることができる。また、含浸法等で調製した触媒は大部分の触媒金属を表面に担持しているため、還元処理を行ってもすぐに酸化されCuOとなってしまうが、ゾルーゲル法で調製した触媒は触媒金属が結晶内部まで入り込み、Mn、Fe、Znによって高分散で担持されているため、Cuの状態を安定的に保つことができる。

#### 【0024】

このとき、Cuと、Mn、FeおよびZnから選ばれる少なくとも1種類以上の元素との含有量が合計で25～35wt%（好ましくは30wt%）含んでい

ると、より優れた活性を得ることができる。25wt%よりも少ないと上記(3)式の反応が効率よく進まず、また逆に35wt%よりも多いと、DMEからメタノールへの加水分解反応を促進する触媒表面の活性アルミナの量が少なくなるため、上記(2)式の反応が効率よく進まず、充分な活性を得ることができない場合がある。

### 【0025】

さらに、Mnを含有する場合、Mn含有量が0.1～1.0wt%（好ましくは0.2～0.8wt%）であるとよく、Feを含有する場合、Fe含有量が0.5～2.0wt%（好ましくは0.7～1.5wt%）、Znを含有する場合、Zn含有量が0.1～7.0wt%（好ましくは0.2～4.0wt%）であると上記効果をより充分に得ることができる。これは、それぞれの指示濃度範囲よりも少ないと十分な含有効果が得られない場合があり、逆に指示濃度範囲を超えるとMn-Mn, Fe-Fe, Zn-Znの結合が増えることで、比表面積低下等による改質性能の低下を引き起こしてしまう場合があるからである。

### 【0026】

また、本発明の触媒は、MnとFeとZnとから選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有することで、触媒の細孔径が大きくなることを特徴としている。通常、含浸法や共沈法などで調製した触媒は、細孔径が大きくなると比表面積が減少してしまうが、本発明の触媒は細孔径が大きくなっても比表面積が減少することなく、逆に比表面積も増加している。これは、原因がはっきりとは分からぬいが、Mn, Fe, Znを含有することで、格子欠陥や結合異常などが形成されているなどが考えられる。比表面積が減少すると、触媒金属の分散が悪くなり、触媒活性点が減少することで改質性能の低下を引き起こすが、本発明の触媒は比表面積が増加することで、さらに改質性能が向上する。

### 【0027】

また、本発明の触媒はMn, Fe, Znを含有することで、細孔径が80～200Å（好ましくは100～150Å）の細孔が最も多く存在することを特徴としている。すなわち、全細孔容積に対して、好ましくは80～200Åの細孔の容積の割合が35%以上（100～150Åの細孔容積の割合は20%以上）で

あることを特徴としている。80～200Åの細孔はDMEが細孔内へ入りやすく、上記(2)式の反応を最も促進するため、200～275℃の低温においても優れた改質性能を得ることに寄与していると考えられる。200Å以上の細孔になると触媒金属のシンタリング（凝集）が起きやすくなるため、触媒活性が低下してしまう場合がある。なお、細孔分布（細孔径に対する単位重量あたりの細孔容積）は、Quantachrome社のAutosorb-1により、150℃×5hr脱ガス処理した後、N<sub>2</sub>の吸着によって測定することができる。

### 【0028】

#### 【実施例】

以下に本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒とその製造方法に係る実施例を示す。また、比較例を用いて本発明に係るジメチルエーテル水蒸気改質触媒の触媒機能の有効性を示す。

### 【0029】

[実験例1：Cu/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の調製 (Cu=0, 10, 20, 30, 40, 50 wt %)] 日本化学会発表内容

70℃の熱水100mLの入ったナス型フラスコ中に、乳鉢ですりつぶしたアルミニウムイソプロポキシド (Al [OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>以下AlPと示す) を、銅担持量に応じてそれぞれ12.652, 11.387, 10.122, 8.856, 7.591, 6.326g加え、70℃に加熱し10分間攪拌によってAlPを分散させた。この中に硝酸銅水溶液 (Cu担持量に応じCu含有量がそれぞれ0g, 0.300g, 0.600g, 0.900g, 1.200g, 1.500g) を加え、さらにエチレングリコール10mLを加え、80℃にして1時間以上攪拌した。その後、10mmol/Lの硝酸を少量ずつ加え、加水分解を促進させ、最終的にpHを1～2に調整し、クリアゾルを得た。この液体を80℃のまま30分以上攪拌した後、エバポレーターと油浴を使用し80～180℃までの加熱蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲルを180℃で約12時間乾燥し、メノウ乳鉢で150μm以下にすりつぶし、さらに500℃で5時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、ゾルーゲル法によるCu/AI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でCu含有量がそれぞれ0, 10, 20, 30, 40,

5.0 wt %の触媒を各 3.00 g ずつ調製した。

### 【0030】

[実施例 1 : Cu-Mn (3.0 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調製 (Mn = 0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 wt %) ]

70°Cの熱水 100 mL の入ったナス型フラスコ中に乳鉢ですりつぶした API を金属担持量に応じてそれぞれ 12.652, 11.387, 10.122, 8.856, 7.591, 6.326 g を加え、70°Cに加熱し 10 分間攪拌によって API を分散させた。この中に硝酸銅水溶液 (Cu 搾持量に応じ Cu 含有量がそれぞれ 0.9000 g, 0.8982 g, 0.8955 g, 0.8910 g, 0.8865 g, 0.8730 g) と硝酸マンガン水溶液 (Mn 搾持量に応じ Mn 含有量がそれぞれ 0 g, 0.0018 g, 0.0045 g, 0.0090 g, 0.0135 g, 0.0270 g) を加え、さらにエチレングリコール 10 mL を加え、80°Cにして 1 時間以上攪拌した。その後、10 mmol/L の硝酸を少量ずつ加え、加水分解を促進させ、最終的に pH を 1 ~ 2 に調整し、クリアゾルを得た。この液体を 80°C のまま 30 分以上攪拌した後、エバポレーターと油浴を使用し 80 ~ 180°Cまでの加熱蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲルを 180°Cで約 12 時間乾燥し、メノウ乳鉢で 150 μm 以下にすりつぶし、さらに 500°Cで 5 時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、ゾルーゲル法による Cu-Mn / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製し、Cu と Mn の合計濃度が 3.0 wt % で Mn 濃度がそれぞれ 0, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0 wt % の触媒を各 3.00 g ずつ調製した。

### 【0031】

[実施例 2 : Cu-Fe (3.0 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調製 (Fe = 0, 0.5, 0.7, 1.0, 1.5, 3.0 wt %) ]

70°Cの熱水 100 mL の入ったナス型フラスコ中に乳鉢ですりつぶした API を金属担持量に応じてそれぞれ 12.652, 11.387, 10.122, 8.856, 7.591, 6.326 g を加え、70°Cに加熱し 10 分間攪拌によって API を分散させた。この中に硝酸銅水溶液 (Cu 搾持量に応じ Cu 含有量がそれぞれ 0.9000 g, 0.8955 g, 0.8937 g, 0.8910 g,

g, 0. 8865 g, 0. 8730 g) と硝酸鉄水溶液 (Fe 担持量に応じ Fe 含有量がそれぞれ 0 g, 0. 0045 g, 0. 0063 g, 0. 0090 g, 0. 0135 g, 0. 0270 g) を加え、さらにエチレングリコール 10 mL を加え、80℃にして 1 時間以上攪拌した。その後、10 mmol/L の硝酸を少量ずつ加え、加水分解を促進させ、最終的に pH を 1 ~ 2 に調整し、クリアゾルを得た。この液体を 80℃のまま 30 分以上攪拌した後、エバポレーターと油浴を使用し 80 ~ 180℃までの加熱蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲルを 180℃で約 12 時間乾燥し、メノウ乳鉢で 150 μm 以下にすりつぶし、さらに 500℃で 5 時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、ゾルーゲル法による Cu - Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を調製し、Cu と Fe の合計濃度が 30 wt % で Fe 濃度がそれぞれ 0, 0. 5, 0. 7, 1. 0, 1. 5, 3. 0 wt % の触媒を各 3. 00 g ずつ調製した。

### 【0032】

[実施例 3 : Cu - Zn (30 wt %) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の調製 (Zn = 0, 0. 5, 1. 0, 2. 0, 3. 0, 5. 0, 9. 0 wt %) ]

70℃の熱水 100 mL の入ったナス型フラスコ中に乳鉢ですりつぶした AIP を金属担持量に応じてそれぞれ 12. 652, 11. 387, 10. 122, 8. 856, 7. 591, 6. 326 g を加え、70℃に加熱し 10 分間攪拌によって AIP を分散させた。この中に硝酸銅水溶液 (Cu 担持量に応じ Cu 含有量がそれぞれ 0. 9000 g, 0. 8955 g, 0. 8910 g, 0. 8820 g, 0. 8730 g, 0. 8550 g, 0. 8190 g) と硝酸亜鉛水溶液 (Zn 担持量に応じ Zn 含有量がそれぞれ 0 g, 0. 0045 g, 0. 0090 g, 0. 0180 g, 0. 0270 g, 0. 0450 g, 0. 0810 g) を加え、さらにエチレングリコール 10 mL を加え、80℃にして 1 時間以上攪拌した。その後、10 mmol/L の硝酸を少量ずつ加え、加水分解を促進させ、最終的に pH を 1 ~ 2 に調整し、クリアゾルを得た。この液体を 80℃のまま 30 分以上攪拌した後、エバポレーターと油浴を使用し 80 ~ 180℃までの加熱蒸発乾燥することで、ゲル化した固体や粉体ができた。このゲルを 180℃で約 12 時間乾燥し、メノウ乳鉢で 150 μm 以下にすりつぶし、さらに 500℃で 5 時間

焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、ゾルーゲル法によるCu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製し、CuとZnの合計濃度が30wt%でZn濃度がそれぞれ0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 9.0wt%の触媒を各3.00gずつ調製した。

### 【0033】

#### [DMH水蒸気改質反応実験方法]

実験例1および実施例1～3によって調製した触媒各0.1gを、それぞれ常圧流通型反応装置の反応管内に配置し、気化したDMEと水(DME/水=1/3の比率で、それぞれ2, 6mmol/g-触媒量/時間)を反応管にアルゴンガスで導入し触媒に接触させ、触媒通過後の生成ガスをガスクロマトグラフにて分析することによってDMEの水蒸気改質による水素生成量(mmol/g-触媒量/時間)を測定した。このとき、触媒を配置した反応管は電気炉によって加熱し、反応温度を250℃に制御した。

図1に実験例1で調製した触媒のCu含有量に対する水素生成量を示した。(これは、「日本化学会第81回春季年会(2002)」発表内容)これより、Cuを25～35wt% (好ましくは30wt%) 含有していると、水素生成量が多く改質性能に優れていることが分かる。

図2に実施例1で調製したCu-Mn (30wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のMn含有量に対する水素生成量を示した。これより、Mnを0.1～1.0wt% (好ましくは0.2～0.8wt%) 含有していると、250℃という通常の触媒では改質反応が起こりにくい低温でも水素生成量が多く改質性能に優れていることが分かる。

図3に実施例2で調製したCu-Fe (30wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のFe含有量に対する水素生成量を示した。これより、Feを0.5～2.0wt% (好ましくは0.7～1.5wt%) 含有していると、水素生成量が多く改質性能に優れていることが分かる。

図4に実施例3で調製したCu-Zn (30wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のZn含有量に対する水素生成量を示した。これより、Znを0.1～7.0wt% (好ましくは0.2～4.0wt%) 含有していると、水素生成量が多く改質性能に

優れていることが分かる。

### 【0034】

#### [比較例1：含浸法によるCu-Zn/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>]

市販の $\gamma$ -A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>（住友化学工業（株）製BK-103）10gを5.0gの銅を含有した硝酸銅水溶液と5.0gの亜鉛を含有した硝酸亜鉛水溶液に12時間以上攪拌しながら含浸し、乾燥後500℃で5時間焼成した後、水素雰囲気下で還元処理を行い、含浸法によるCu-Zn（25-25wt%）/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>を20g調製した。このとき、CuとZnの総量は50wt%であり、Cu/Zn=25/25となるように調製した。これは、一般的にメタノール合成やメタノール水蒸気改質反応によいとされる触媒である。

### 【0035】

#### [X線回折測定]

実施例3にてゾルーゲル法で調製したCu-Zn（27-3wt%）/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>触媒と、比較例1にて含浸法で調製したCu-Zn（25-25wt%）/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>触媒についてそれぞれX線回折測定を行った。図5にCu-Zn（27-3wt%）/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>（ゾルーゲル）、図6にCu-Zn（25-25wt%）/A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>（含浸）の結果を示した。ゾルーゲル法で調製した触媒は含浸法で調製した触媒に比べてX線強度が全体的にブロードしており、結晶性が低いことが分かる。これは、結晶子径が小さいためであると考えられる。これより、ゾルーゲル法で調製した触媒は含浸法で調製した触媒よりも微細なレベルで均質な触媒を得ることができるといったメリットがある。また、図6（含浸法）ではCuOのピークが見られるのに対して、図5（ゾルーゲル法）ではCuのピークしか見られない。これは、含浸法等で調製した触媒は大部分の触媒金属を表面に担持しているため、還元処理を行ってもすぐに酸化されCuOとなってしまうが、ゾルーゲル法で調製した触媒は触媒金属が結晶内部まで入り込み、Mn, Fe, Znによって高分散で担持されているため、Cuの状態を安定的に保つことができたためである。

### 【0036】

#### [COガス吸着測定]

実施例1にて調製したCn-Mn (30wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (Mn含有量によって6種類)を各0.1gずつ用いて、0℃でのCOガスの吸着量を測定した。本実験に使用した装置はPyrex製の閉鎖循環型装置にも接続されているため、反応前に触媒を空気中にさらすことなく、還元状態でCO吸着量なども測定できる。0℃に冷やした触媒層に、既知量のCOガスを導入し、その圧力変化から、触媒へのCO吸着量を算出した。この操作を、100から250mmHg内で数回繰り返し、合計量をその触媒でのCO吸着量とした。本触媒の場合、COを吸着するのは金属状態のCuとMnであるが、Mnは酸化物になっていると考えられるので(触媒活性に寄与するのはCuであり、Mnは酸化物になっていても構わない)、COはCuに吸着しているものと考えられる。よって、DME水蒸気改質に働く活性点の量をCOの吸着量として表すことができる。図7にMn含有量に対するCO吸着量の結果を示す。この結果から分かるように、Mnを含有しない場合よりも、含有した方がCO吸着量が増加し、DME水蒸気改質に働く活性点が増えていることが分かる。これは、Mnを含有したことで、Cuの分散性を上げ、Cuを安定的に保っていることを示している。

### 【0037】

#### [細孔分布、比表面積測定]

実施例1にて調製したCn-Mn (30wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒 (Mn含有量によって6種類)を各0.02gずつ用いて、Quantachrome社のAutosorb-1にて細孔分布(細孔径に対する単位重量あたりの細孔容積)、比表面積(単位重量あたりの表面積)を測定した。この装置では、150℃×5hr脱ガス処理した後、N<sub>2</sub>の吸着によって測定する。細孔分布結果を図8に、比表面積結果を図9に示した。図8の結果から分かるように、Mnを含まない場合(Cu (30wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は、細孔径が50~80Åの細孔が最も多く存在しているのに対し、Mnを0.2, 0.5, 1.0wt%含有した場合(Cu-Mn (29.8-0.2wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cn-Mn (29.5-0.5wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cn-Mn (29-1wt%) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は100~150Åの細孔径が最も多くなっている。これは、Mnを含有したことによって細孔径が大きい方へシフトしたと考えられる。100~150Åの細孔はD

DMEが細孔内へ入りやすく、前記(2)式の反応を最も促進するため、低温活性に優れた触媒となる。また、図9の結果からMnを0.2, 0.5, 1.0wt%含有した場合は、Mn含有なしの場合よりも比表面積が増加していた。一般的な含浸法などで調製した触媒は、細孔径が大きくなると比表面積は減少するが、本発明のゾルーゲル法で調製した触媒は細孔径が大きくなり、かつ、比表面積も大きくなった。これは、含浸法などの触媒は通常シンタリング（凝集）等によつて、比表面積の低下とともに細孔径が大きくなるのに対して、本発明の触媒は含有したMnがCu, Al, Oの結合に対する結合異常、格子欠陥を作ったと考えられる。これにより、本発明の触媒は改質性能優れ、さらに熱耐久性にも優れた触媒となる。

### 【0038】

#### 【発明の効果】

上記したところから明らかなように、本発明にかかるゾルーゲル法で調製した触媒は、触媒金属が高分散であり、シンタリング（凝集）しにくいという特徴があるが、Mn, FeまたはZnを含有するとDME水蒸気改質に活性なCuの分散度をさらに上げることができ、かつ高活性なCu, Cu<sup>+</sup>を安定に保つことができる。それにより、200～275℃といった通常の触媒では反応しにくい低温においても優れた改質性能を得ることができる。

また、本発明にかかるゾルーゲル法で調製した触媒は、Mn, Fe, Znを含有することで、比表面積を減少させずに細孔径を大きくすることができる。80～200Åの細孔はDME改質に最も適しており、低温においても優れた改質性能を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

DMEの水蒸気改質反応(250℃)において、ゾルーゲル法で調製したCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のCu含有量に対する水素生成量を表すグラフである。

##### 【図2】

DMEの水蒸気改質反応(250℃)において、ゾルーゲル法で調製したCu-Mn(30wt%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のMn含有量に対する水素生成量を表すグ

ラフである。

【図3】

DMEの水蒸気改質反応（250℃）において、ゾルーゲル法で調製したCu-Fe（30wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のFe含有量に対する水素生成量を表すグラフである。

【図4】

DMEの水蒸気改質反応（250℃）において、ゾルーゲル法で調製したCu-Zn（30wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のZn含有量に対する水素生成量を表すグラフである。

【図5】

ゾルーゲル法で調製したCu-Zn（27-3wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のX線回折測定結果を表すグラフである。

【図6】

含浸法で調製したCu-Zn（25-25wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のX線回折測定結果を表すグラフである。

【図7】

ゾルーゲル法で調製したCu-Mn（30wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のMn含有量に対するCOガス吸着測定結果を表すグラフである。

【図8】

ゾルーゲル法で調製したCu-Mn（30wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のMn含有量に対する細孔分布結果を表すグラフである。

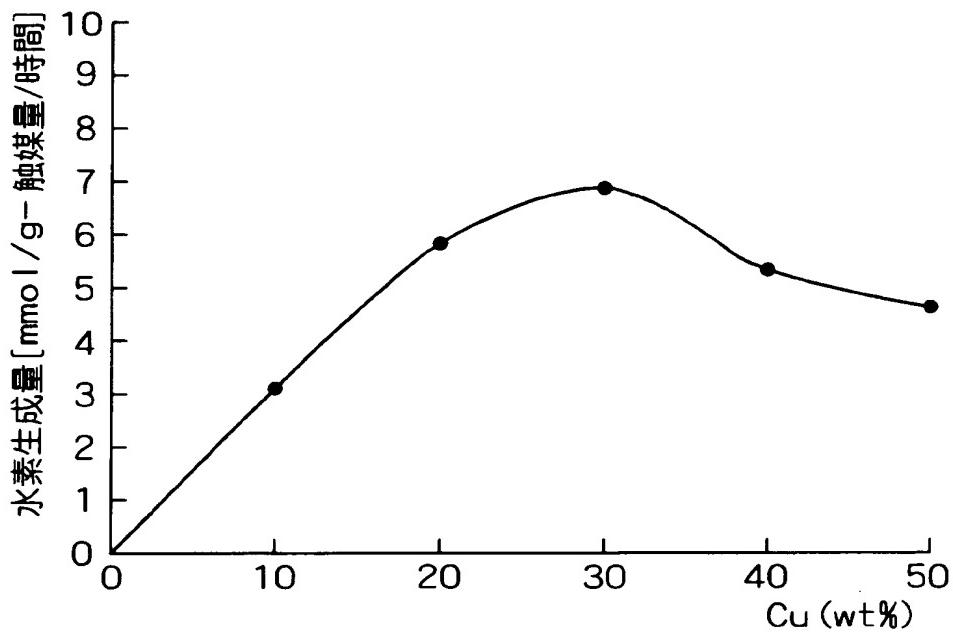
【図9】

ゾルーゲル法で調製したCu-Mn（30wt%）／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒のMn含有量に対する比表面積結果を表すグラフである。

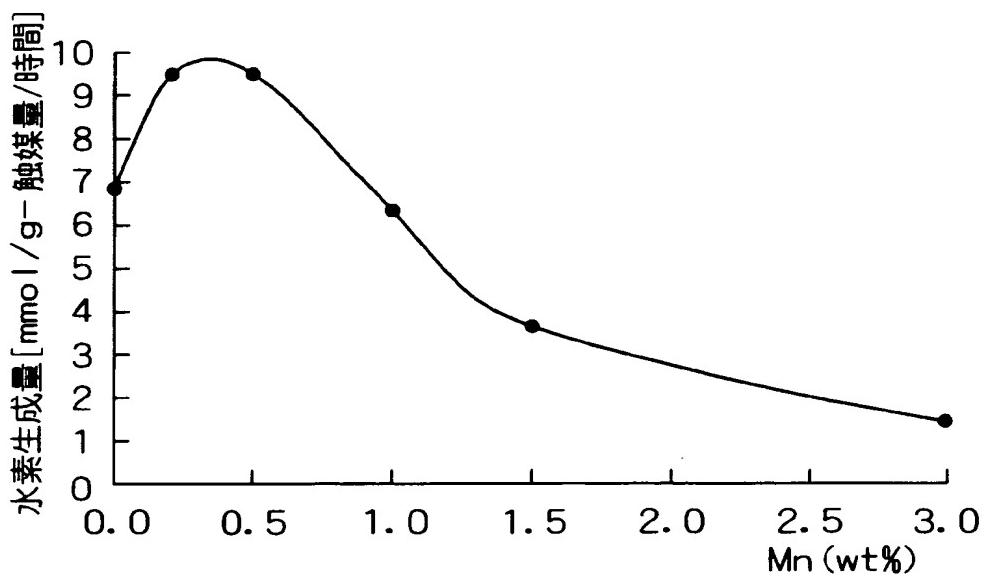
【書類名】

図面

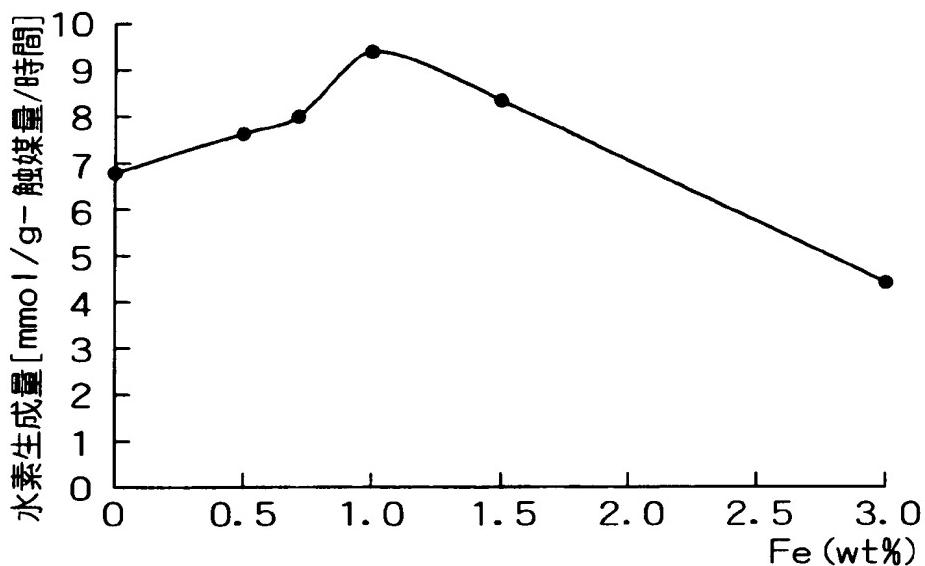
【図 1】



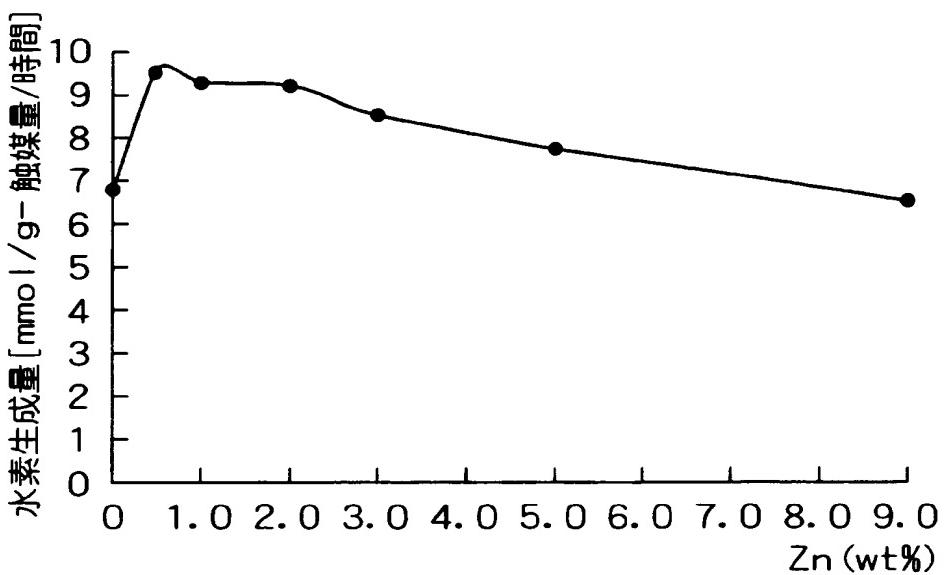
【図 2】



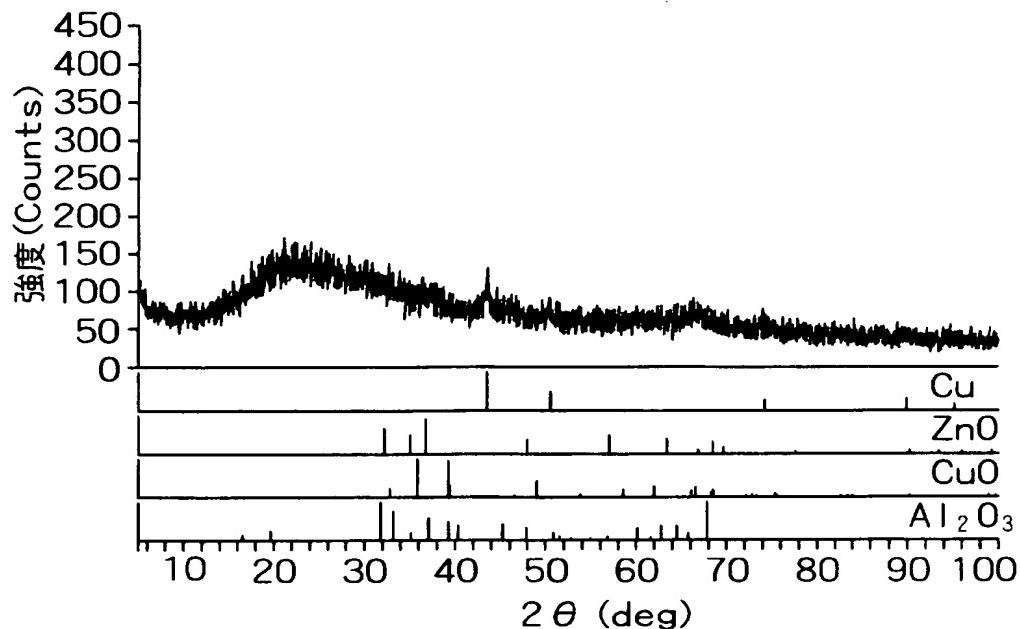
【図3】



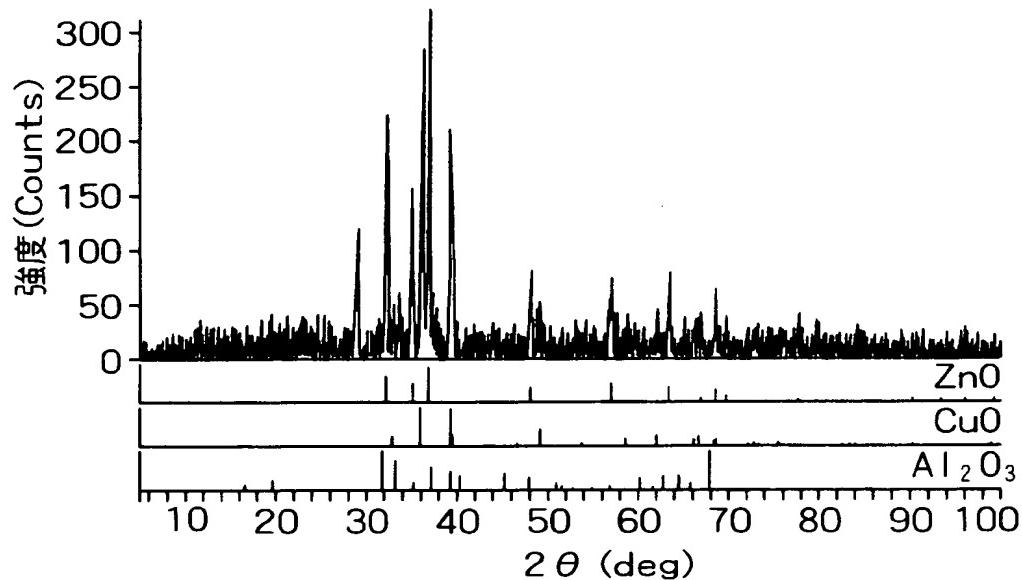
【図4】



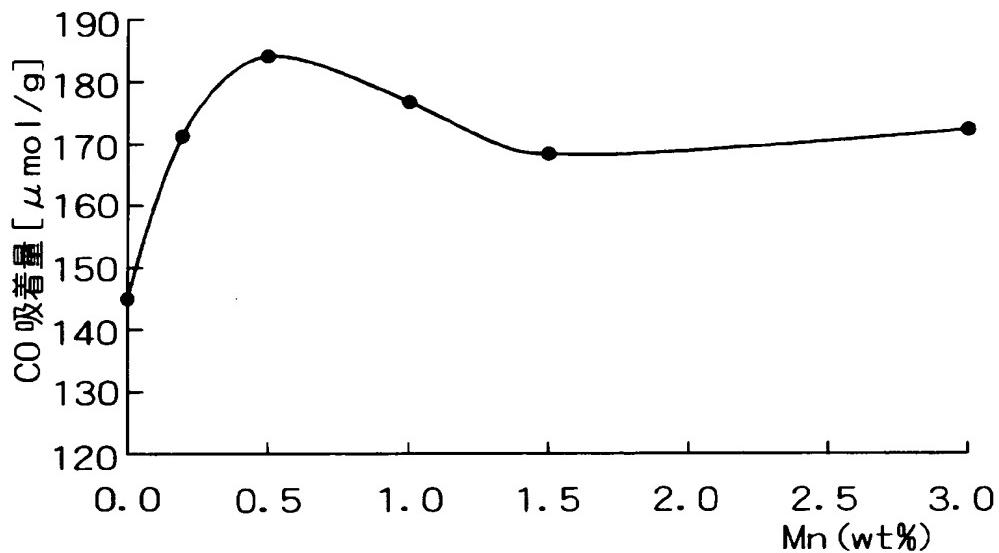
【図5】



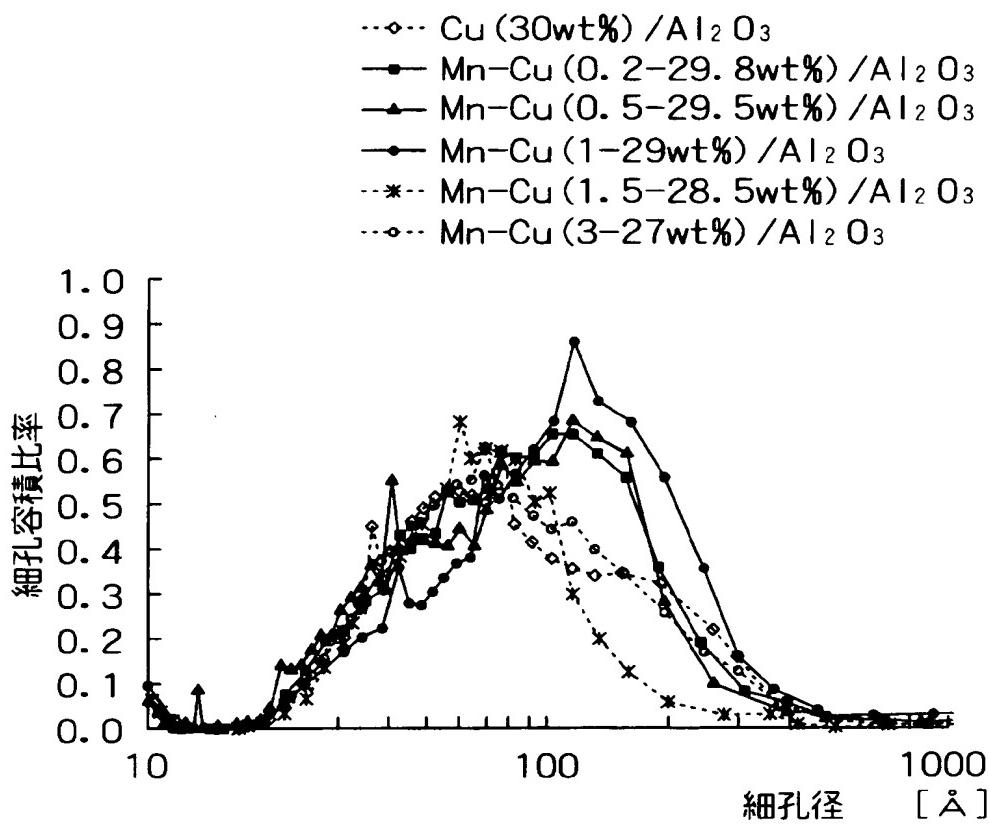
【図6】



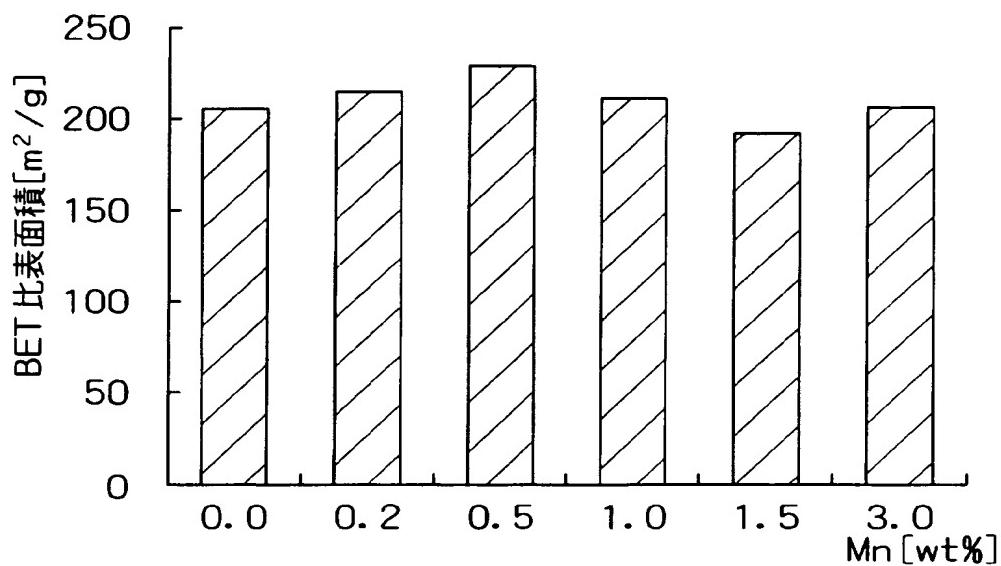
【図7】



【図8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ジメチルエーテル水蒸気改質触媒において、低温においても優れた改質性能を得ることができるようとする。

【解決手段】 ジメチルエーテルの水蒸気改質により水素を得るジメチルエーテル改質触媒において、活性アルミナとCuとを含有し、さらにMnおよびFeからなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有し、ゾルーゲル法によって調製した、多孔質構造を有することを特徴とするジメチルエーテル水蒸気改質触媒、およびその製造方法を提供する。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-054413 |
| 受付番号    | 50300336010    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 大竹 仁美 4128     |
| 作成日     | 平成15年 8月19日    |

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

|           |  |
|-----------|--|
| 【提出日】     | 平成15年 2月28日                            |
| 【特許出願人】   |  |
| 【識別番号】    | 391012246                              |
| 【住所又は居所】  | 静岡県静岡市大谷 836                           |
| 【氏名又は名称】  | 静岡大学長                                  |
| 【特許出願人】   |  |
| 【識別番号】    | 000002082                              |
| 【住所又は居所】  | 静岡県浜松市高塚町 300 番地                       |
| 【氏名又は名称】  | スズキ株式会社                                |
| 【代理人】     | 申請人                                    |
| 【識別番号】    | 100099623                              |
| 【住所又は居所】  | 東京都港区赤坂 3-2-12 赤坂ノアビル 8 階<br>理創国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】  | 奥山 尚一                                  |
| 【選任した代理人】 |  |
| 【識別番号】    | 100096769                              |
| 【住所又は居所】  | 東京都港区赤坂 3-2-12 赤坂ノアビル 8 階<br>理創国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】  | 有原 幸一                                  |
| 【選任した代理人】 |  |
| 【識別番号】    | 100107319                              |
| 【住所又は居所】  | 東京都港区赤坂 3-2-12 赤坂ノアビル 8 階<br>理創国際特許事務所 |
| 【氏名又は名称】  | 松島 鉄男                                  |

特願 2003-054413

出願人履歴情報

識別番号 [391012246]

1. 変更年月日 1991年 1月22日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 静岡県静岡市大谷836  
氏 名 静岡大学長

特願 2003-054413

出願人履歴情報

識別番号 [000002082]

1. 変更年月日 1991年 4月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 静岡県浜松市高塚町300番地  
氏 名 スズキ株式会社